

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Burkhard STANDKE, et al.

SERIAL NO: NEW APPLICATION

FILED: HEREWITH

FOR: PROCESS FOR MODIFYING FUNCTIONALITY OF ORGANOFUNCTIONAL SUBSTRATE SURFACES

GAU:

EXAMINER:

J1046 U.S. PTO
10/035168
01/04/02

REQUEST FOR PRIORITY

5A.9
3/12/02
#2

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

GERMANY

APPLICATION NUMBER

101 00 384.6

MONTH/DAY/YEAR

January 5, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
- Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Stefan U. Koschmieder

Registration No. 50,238



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)



2

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 00 384.6

Anmeldetag: 5. Januar 2001

Anmelder/Inhaber: Degussa AG, Düsseldorf/DE
(vormals: Degussa-Hüls AG, Frankfurt/DE)

Bezeichnung: Verfahren zur Modifizierung der Funktionalität von
organofunktionellen Substratoberflächen

IPC: B 05 D und C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. Mai 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hiebinger

Verfahren zur Modifizierung der Funktionalität von organofunktionellen Substratoberflächen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung der Funktionalität von organofunktionellen Substratoberflächen. Ferner betrifft die Erfindung oberflächenmodifizierte Substrate, die nach dem vorliegenden Verfahren erhältlich sind, Artikel, die auf einem solchen Substrat basieren, sowie deren Anwendung.

Es ist lange bekannt, dass man die Oberflächeneigenschaften eines Substrats durch Beschichten desselben mit einem speziellen organofunktionellen Silan oder Siloxan verändern kann.

So ist auch bekannt, dass organofunktionelle Silanole oder Silane bzw. Siloxane, die hydrolysierbare Gruppen, wie Halogen-, Alkoxy- oder Carboxyl-Gruppen, tragen, durch Reaktion mindestens einer der besagten hydrolysierbaren Gruppen – OH-Gruppen sind hier mit eingeschlossen – mit einer anorganischen bzw. OH-Gruppen-tragenden Substratoberfläche an diese anbinden können.

DE-PS 834002 offenbart ein Verfahren, um kieselartige Gegenstände, wie Glas, Porzellan, Quarz, Glimmer und dergleichen, durch Behandlung mit Wasser abweisenden Stoffen, insbesondere hydrolysierbare Organosilane oder deren Hydrolysierungs- oder polymerisierte Hydrolysierungsprodukte, Wasser abstoßend zu machen.

Ferner sind Mittel bekannt, um Substratoberflächen gleichzeitig mit Öl, Schmutz und Wasser abweisenden Eigenschaften auszustatten (CH-PS 497 599, US 3 012 006). Zur Erzeugung solcher Niedrigenergieoberflächen werden im Allgemeinen fluororganofunktionelle Verbindungen verwendet.

Neben fluororganofunktionellen Systemen sind eine Reihe weiterer hydrolysierbarer bzw. reaktiver Organosilane und Organosiloxane bekannt, mit denen man die Oberflächeneigenschaften von anorganischen Substraten modifizieren kann (u. a. EP 0 002 502 A1, DE-OS 31 00 555, DE-PS 38 36 815, WO 92/21729). So können hydrolysierbare bzw. reaktive Organosilane und Organosiloxane beispielsweise

Alkyl-, Alkenyl-, Methacryloxyalkyl-, Mercaptoalkyl-, Glycidyl-alkyl-, Aminoalkyl-Gruppen als organofunktionelle Gruppe tragen. Demnach ist es nahezu nach Belieben möglich die Oberflächeneigenschaften von Substraten zu modifizieren (vgl. u. a. die deutsche Patentanmeldung 199 08 636.2 sowie DE-OS 198 49 308, DE-OS 5 198 18 924, DE-OS 198 18 923 und EP 0 832 911 A1, EP 0 716 128 A2, EP 0 716 127 A2, EP 0 518 057 B1).

Häufig ist jedoch die Anbindung einer organosilanbasierenden Beschichtung auf einem organofunktionellen Substrat wenig zufrieden stellend.

10

Um die Anbindung eines Organosilans an eine Kunststoffoberfläche zu verbessern, wurde vorgeschlagen, auf die Kunststoffoberfläche zunächst eine SiO_2 -Schicht aufzubringen und anschließend eine Behandlung mit einem Organosilan, das ferner hydrolysierbare Gruppen trägt, vorzunehmen. Solche Verfahren sind beispielsweise 15 aus DE-OS 22 26 655, EP 0 719 743 B1 oder JP 49031767(Showa) bekannt.

Es ist ebenfalls bekannt, die Oberfläche eines Kunststoffsubstrats in einer sauerstoffhaltigen Plasmaatmosphäre zu behandeln oder mit Dichromatsäure zu oxidieren, um die Oberfläche hydrophil zu machen, und die Oberfläche des so 20 aktivierten Kunststoffsubstrats mit einem Organochlorsilan oder einem Organoalkoxysilan unter Ausbildung eines Wasser und Öl abweisenden Films umzusetzen (EP 0 497 189 B1, EP 0 508 136 B1).

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine weitere Möglichkeit 25 bereitzustellen, die Eigenschaften von organofunktionellen Substratoberflächen zu modifizieren.

Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

30

Überraschenderweise wurde gefunden, dass man auf einer organofunktionellen Substratoberfläche sowohl eine hervorragende Anbindung einer silanbasierenden

Beschichtung als auch eine Änderung der Funktionalität der Substratoberfläche erzielen kann, wenn man

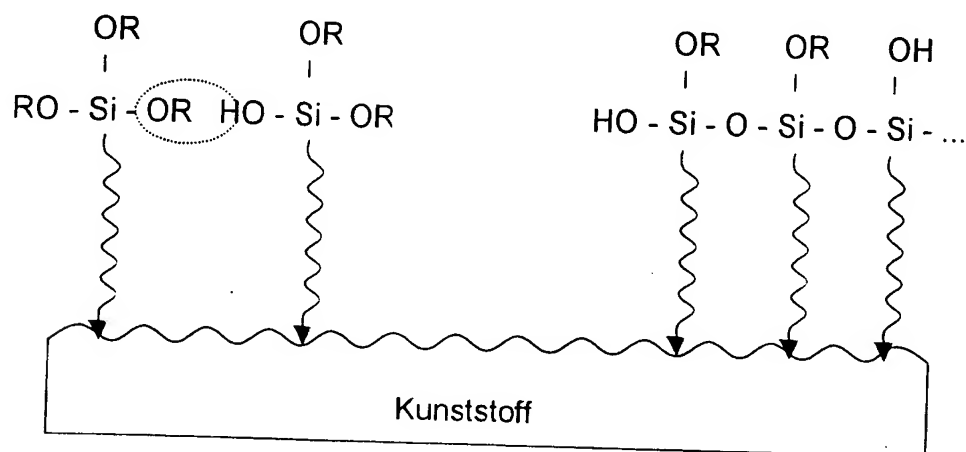
- in einem ersten Schritt die organofunktionelle Gruppe einer Siliciumverbindung A mit der Oberfläche des Substrats zur Reaktion bringt, wobei die
5 Siliciumverbindung A mindestens eine mit dem Substrat vernetzbare organofunktionelle Gruppe und als weitere Gruppe mindestens eine Chlor-, Alkoxy-, Carboxy- oder Hydroxy-Gruppe trägt,
und
- in einem zweiten Schritt eine organofunktionelle Siliciumverbindung B, wobei die
10 Siliciumverbindungen A und B gleich oder verschieden sind und die Siliciumverbindung B mindestens eine Chlor-, Alkoxy-, Carboxy- oder Hydroxy-Gruppe trägt, auf das vorbehandelte Substrat des ersten Schritts aufbringt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Modifizierung der
15 Funktionalität von organofunktionellen Substratoberflächen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- in einem ersten Schritt die organofunktionellen Gruppe einer Siliciumverbindung A mit der Oberfläche eines Substrats zur Reaktion bringt, wobei die
20 Siliciumverbindung A mindestens eine organofunktionelle Gruppe und als weitere Gruppe mindestens eine Chlor-, Alkoxy-, Carboxy- oder Hydroxy-Gruppe trägt,
und
- in einem zweiten Schritt eine organofunktionelle Siliciumverbindung B, wobei die
25 Siliciumverbindungen A und B gleich oder verschieden sind und die Siliciumverbindung B mindestens eine Chlor-, Alkoxy-, Carboxy- oder Hydroxy-Gruppe trägt, auf das vorbehandelte Substrat aufbringt.

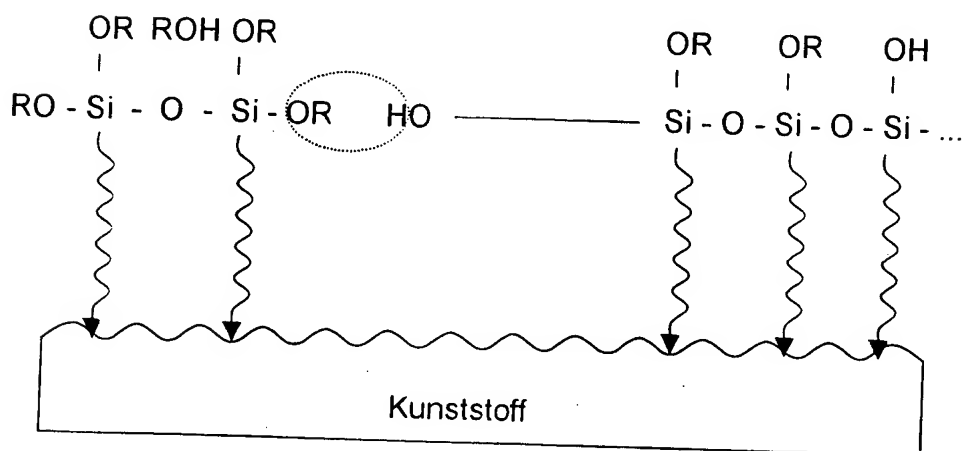
Vorzugsweise setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren Siliciumverbindungen A ein, deren organofunktionelle Gruppe chemisch, beispielsweise durch Eliminierung oder Addition, photochemisch, beispielsweise durch UV- oder Radikaliniziiierung,
30 oder physikalisch, beispielsweise durch Abscheidung einer dünnen, homogenen, adsorptiv an das Substrat gebundenen Schicht aus der Gasphase, anbindet und gegebenenfalls partiell vernetzt.

Verbindungen A und/oder B können als Monomer (Organosilane), Oligomer bzw. Polymer (Organosiloxane) vorliegen. Dabei können solche Silane oder Siloxane gleiche oder verschiedene organofunktionelle Gruppen, welche in der Lage sind, mit dem Substrat zu reagieren, und darüber hinaus besagte hydrolysierbare Gruppen tragen. So kann die Siliciumverbindung A mit der organofunktionellen Gruppe als Monomer oder als Oligomer an der Kunststoffoberfläche anbinden



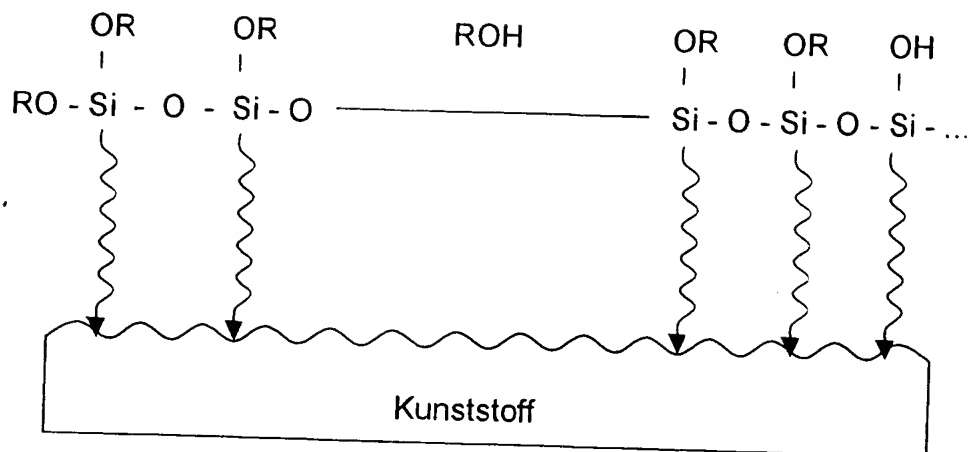
10

↓ und gegebenenfalls kondensieren



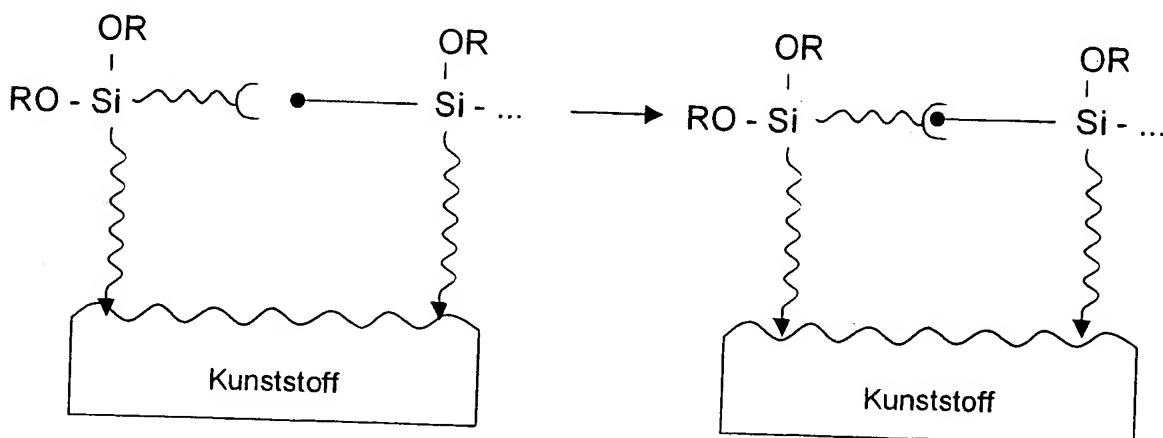
↓ oder vernetzen bzw. polykondensieren

15



Je nach Funktionalität der eingesetzten Siliciumverbindung A ist auch eine Vernetzung durch Reaktion der organofunktionellen Gruppen möglich:

5



So können beispielsweise eine primäre Aminogruppe mit einer Epoxyfunktion oder eine Chlorpropylgruppe mit einer Hydroxyfunktion reagieren.

10

Geeigneterweise setzt man hierbei eine Siliciumverbindung A ein, welche als organofunktionelle Gruppe eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, die gegebenenfalls halogensubstituiert ist, oder eine ω -Alkenyl-Gruppe mit 2 bis 16 C-Atomen oder Methacryloxyalkyl oder Acryloxyalkyl oder Carboxy- oder Aminoalkyl- oder Glycidylalkyl- oder Epoxyalkyl- oder Ureidoalkyl- oder Sulfoxyalkyl- oder Azidoalkyl- oder Mercaptoalkyl- oder Hydroxyalkyl- oder Allyloxyalkyl- oder Alkylenoxy-Gruppen trägt.

- Insbesondere ist es beim vorliegenden Verfahren vorteilhaft, wenn man im ersten Schritt die Anbindung der organofunktionellen Gruppe an die Substratoberfläche unter pH-Wertkontrolle und/oder in Gegenwart eines Lösemittels und/oder in Gegenwart eines Radikals, beispielsweise einem Peroxid, wie Ditertiärbutylperoxid, 5 Dicumylperoxid oder Dibenzoylperoxid, und/oder unter elektrostatischem und/oder thermischem und/oder photochemischem Einfluss durchführt.

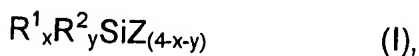
- Die Vorreinigung kann durch saure oder alkalische, wässrige bzw. alkoholische Lösungen erfolgen, wobei die Vorreinigung beispielsweise durch Tauchen, Spülen, 10 Besprühen, Bürsten, Polieren, Sandstrahlen, Schleifen, Sputtern – um nur einige Möglichkeiten zu nennen – erfolgt.

- Auf das gemäß dem ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens vorbehandelte Substrat bringt man nun im zweiten Schritt die Siliciumverbindung B 15 vorzugsweise durch Sprühen, Tauchen, Aufrakeln, CVD-Verfahren (chemical vapor deposition) oder PVD-Verfahren (physical vapor deposition) auf, vgl. Römpf Chemielexikon unter den Stichworten CVD, PVD.

- Gegebenenfalls kann nach jedem Schritt eine Neutralisation bzw. eine Hydrolyse, 20 eine thermische Behandlung von 1 Minute bis 5 Stunden bei 60 bis 300 °C und/oder ein Reinigungsschritt erfolgen. Darüber hinaus kann eine weitere thermische Nachbehandlung erfolgen.

- Die thermische Behandlung im Anschluss an den ersten Schritt des 25 erfindungsgemäßen Verfahrens führt man geeigneterweise über 0,5 bis 2 Stunden bei 80 bis 120 °C, die nach dem zweiten Schritt über 0,5 bis 2 Stunden bei 100 bis 200 °C durch.

- Beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendet man als Siliciumverbindung A 30 und/oder B vorzugsweise ein Organosilan der allgemeinen Formel I



worin die Gruppen R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und jeweils eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, eine ω -Chloralkyl-, ω -Bromalkyl-, ω -Jodalkyl-, ω -Azidoalkyl-, ω -Cyanoalkyl-, ω -Cyanatoalkyl-, ω -Isocyanatoalkyl-, Fluoralkyl- bzw. Perfluoralkyl-, Alkenyl-, Aryl-, ω -Acryloxyalkyl-, ω -Methacryloxyalkyl-, Sulfan-, ω -Mercaptoalkyl-, Sulfoxyalkyl-, ω -Thiocyanatoalkyl-, ω -Glycidioxyalkyl-, Epoxyalkyl-, Alkenyloxyalkyl-, Alkoxyalkyl-, ω -Hydroxyalkyl-, Aminoalkyl-, Carbonatoalkyl- oder eine Ureidoalkyl-Gruppe darstellen, wobei die jeweilige Alkylen-Gruppe geeigneterweise 1 bis 6 C-Atome enthält, R^2 vorzugsweise ein Methyl ist, Z insbesondere ein Chlor, eine Methoxy-, Ethoxy-, i-Propoxy-, 2-Methoxyethoxy- oder Acetoxy-Gruppe darstellt und x gleich 1 oder 2 oder 3 und y gleich 0 oder 1 oder 2 sind, mit der Maßgabe $(x+y) \leq 3$.

Insbesondere, aber nicht ausschließlich werden erfindungsgemäß folgende Organosilane bevorzugt: Ethyltrichlorsilan (DYNASYLAN® ATC) Methyltrimethoxysilan (DYNASYLAN® MTMS), Methyltriethoxysilan (DYNASYLAN® MTES), Propyltrimethoxysilan (DYNASYLAN® PTMO), Propyltriethoxysilan (DYNASYLAN® PTEO), i-Butyltrimethoxysilan (DYNASYLAN® IBTMO), i-Butyltriethoxysilan (DYNASYLAN® IBTEO), Octyltrimethoxysilan (DYNASYLAN® OCTMO), Octyltriethoxysilan (DYNASYLAN® OCTEO), Hexadecyltrimethoxysilan (DYNASYLAN® 9116), Hexadecyltriethoxysilan (DYNASYLAN® 9216), 3-Chlorpropyltrialkoxysilane, 3-Brompropylalkoxysilane, 3-Jodpropylalkoxysilane, 3-Chlorpropyltrichlorsilane, 3-Chlorpropylmethyldialkoxysilane, 3-Chlorpropylmethyldichlorsilane, 3-Chlorpropyldimethylalkoxysilane, 3-Chlorpropyldimethylchlorsilane, 3-Aminopropylmethyldialkoxysilane, 3-Aminopropyltrialkoxysilane, u. a. 3-Aminopropyltrimethoxysilan (DYNASYLAN® AMMO), 3-Aminopropyltriethoxysilan (DYNASYLAN® AMEO), N-(n-Butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (DYNASYLAN® 1189), n-Aminoethyl-3-aminopropylmethyldimethoxysilan (DYNASYLAN® 1411), 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan (DYNASYLAN® 1505), N-Aminoethyl-3-aminopropylmethyldialkoxysilane, N-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan (DYNASYLAN® DAMO), triaminofunktionelles Propyltrimethoxysilan (DYNASYLAN® TRIAMO), u. a. [N-

- Aminoethyl-N'-(3-trialkoxysilylpropyl)]ethylendiamine sowie [N-Aminoethyl-N-(3-trialkoxysilylpropyl)]ethylendiamine, triaminofunktionelle Propylmethyldialkoxysilane, 3-(4,5-Dihydroimidazolyl)propyltriethoxysilan (DYNASYLAN® IMEO), 3-Methacryloxypropylalkoxysilane, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (DYNASYLAN® MEMO), 3-Methacryloxyisobutyltrialkoxysilane, 3-Glycidyloxypropyltrialkoxysilane, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (DYNASYLAN® GLYMO), 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan (DYNASYLAN® GLYEO), 3-Mercaptopropylalkoxysilane, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (DYNASYLAN® MTMO), Vinyltrichlorsilan (DYNASYLAN® VTC), Vinylmethyldichlorsilan, Vinyldimethylchlorsilan, Vinyltrialkoxysilane, u. a.
- 15 Vinyltrimethoxysilan (DYNASYLAN® VTMO), Vinyltriethoxysilan (DYNASYLAN® VTEO), Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan (DYNASYLAN® VTMOEO), Perfluoralkyltrialkoxysilane, Fluoralkyltrialkoxysilane, u. a. Tridecafluorooctyltrimethoxysilan, Tridecafluorooctyltriethoxysilan (DYNASYLAN® F 8261), Tridecafluorooctylmethyldialkoxysilane, Trimethylchlorsilan, Triethylchlorsilan, $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-S}_4\text{-(CH}_2)_3\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3$
- 15 1,4-Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan (Si-69), $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-NCS}$ 3-Thiacyamidopropyltriethoxysilan (Si-264), $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-S}_2\text{-(CH}_2)_3\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ 1,2-Bis(3-triethoxysilylpropyl)disulfan (Si-266), 3-Cyanopropyltrialkoxysilane, u. a. 3-Cyanopropyltrimethoxysilan, N,N',N''-Tris(trimethoxysilylpropyl)triisocyanurat, 3-[Methoxy(polyethylenglycid)]propyltrialkoxysilane, Allyltrialkoxysilane, Allylmethyldialkoxysilan, Allyldimethylalkoxysilan, Allyltrichlorsilan, Allylmethyldichlorsilan, Allyldimethylchlorsilan, 3-Methacryloxy-2-methylpropyltrialkoxysilane, 3-Amino-2-methylpropyltrialkoxysilane, (Cyclohex-3-ethyl)-ethyltrialkoxysilane, N-(3-Trialkoxysilylpropyl)alkylcarbonate, 3-Azidopropyltrialkoxysilane, 4-(2-Trialkoxysilylethyl)-1,2-epoxycyclohexane, Bis(3-alkoxysilylpropyl)amine, Tris(3-alkoxysilylpropyl)amine, 3-
- 25 Acryloxypropyltrialkoxysilane, u. a. 3-Acryloxymethyldialkoxysilane, 3-Acryloxydimethylalkoxysilane, - um nur eine Beispiele zu nennen -, wobei für eine der zu genannten Alkoxygruppen vorteilhaft Methoxy, Ethoxy, 2-Methoxyethoxy, Propoxy oder Acetoxy steht.
- 30 Auch ist ein Organosiloxan, das auf mindestens einem Organosilan der allgemeinen Formel I basiert oder insbesondere aus den deutschen Patentanmeldungen 199 55 047.6, 199 61 972.7, EP 0 518 057, EP 0 590 270, EP 0 716 127, EP

- Durch das erfindungsgemäße Verfahren können somit in vorteilhafter Weise fest haftende Beschichtungen mit definierter Funktionalität auf organofunktionellen Substraten erzeugt werden. So zeichnen sich erfindungsgemäß hergestellte
- 5 Beschichtungen üblicherweise auch durch eine sehr gute mechanische Belastbarkeit aus, beispielsweise bei Beanspruchung durch Bürsten, Scheuern, Betreten etc.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

10 **Beispiele:**

15 Lösung 1a: Gehalt: 0,2 Gew.-% Dibenzoylperoxid, 0,2 Gew.-% Chlorparaffine, 99,2 Gew.-% Ethanol, 0,4 Gew.-% 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan
Herstellung: 2,0 g Dibenzoylperoxid (50 Gew.-%ige Suspension, phlegmatisiert in Chlorparaffinen; PEROXIDCHEMIE) werden mit 2,0 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 496,0 g wasserfreiem Ethanol vermischt)

20 Lösung 1b: Gehalt: 0,5 Gew.-% Dibenzoylperoxid, 0,5 Gew.-% Chlorparaffine, 97,0 Gew.-% Ethanol, 2,0 Gew.-% 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan
Herstellung: 5,0 g Dibenzoylperoxid (50 Gew.-%ige Suspension, phlegmatisiert in Chlorparaffinen; PEROXIDCHEMIE) werden mit 10,0 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 485,0 g wasserfreiem Ethanol vermischt)

25 Lösung 2a: Herstellung: 1,0 Gew.-% Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyltriethoxysilan (DYNASLYAN® F 8261) wird mit 1,0 Gew.-% dest. Wasser (angesäuert mit CH_3COOH auf pH 2,5) und 98 Gew.-% Ethanol über 5 Stunden gerührt. Danach ist die Lösung einsatzbereit, wobei die Verarbeitungszeit 72 Stunden beträgt.

30

Lösung 2b: Herstellung: 2,2 Gewichtsteile eines oligomeren fluor-/amino-funktionellen Siloxans werden in 97,2 Gewichtsteilen dest. Wasser

gelöst und noch für 2 Stunden gerührt. Danach ist die Lösung einsatzbereit, wobei die Verarbeitungszeit 72 Stunden beträgt.

Beispiel 1

5

6 handelsübliche Polyacrylglasplatten (RÖHM; PMMA VQ 101s; ca. 15x15 cm) werden mit einem Papierwischtuch (unbehandelt) entstaubt und danach statisch entladen. Es werden die statischen Kontaktwinkel (KRÜSS-Meßapparatur, visuelle 5-fach-Beschichtung) von deionisiertem Wasser sowie von n-Heptan gemessen.

10

3 Platten werden danach einem 5-stündigen Kochtest in deionisiertem Wasser unterzogen. Nach Trocknen bei Raumtemperatur werden die Messungen wiederholt. Weiters wird an 3 Platten eine mechanische Abriebsprüfung vorgenommen. Dabei werden die Platten in einer Prüfmaschine mit repräsentativen Polyesterbürsten (Wasserfilm, 2 kg Auflagekraft) durch Vor-/Rück-Bewegung in einer Richtung über die angegebene Zyklenzahl belastet.

15

| | Statischer Kontaktwinkel | |
|--------------------------|--------------------------|---------------|
| | H ₂ O | n-Heptan |
| Standard | 82° | nicht meßbar* |
| Nach 5 h Kochwasser | 79° | nicht meßbar* |
| Nach 200 Scheuerzyklen | 78° | nicht meßbar* |
| Nach 1 000 Scheuerzyklen | 75° | nicht meßbar* |

*verfließt an der Oberfläche (stat. Kontaktwinkel < 30°)

20

Beispiel 2

6 Polyacrylglasplatten werden jeweils wie in Beispiel 1 vorgereinigt, mit Lösung 2a durch 5-minütiges Tauchen behandelt und anschließend mit einem Papierwischtuch vorsichtig trocken gewischt.

25

Nach Trocknen über 30 Minuten bei Raumtemperatur werden die Platten über 1 Stunde bei 80 °C im Labortrockenschrank thermisch nachbehandelt.

Die in Beispiel 1 angeführten Messungen von Kontaktwinkel sowie Abrieb werden
5 wiederholt.

| | Statischer Kontaktwinkel | |
|--------------------------|--------------------------|----------|
| | H ₂ O | n-Heptan |
| Standard | 109° | 67° |
| Nach 5 h Kochwasser | 108° | 50° |
| Nach 200 Scheuerzyklen | 104° | 46° |
| Nach 1 000 Scheuerzyklen | 90° | 38° |

Beispiel 3

10 6 Polyacrylglasplatten werden jeweils wie in Beispiel 1 vorgereinigt, mit Lösung 2b durch 5-minütiges Tauchen behandelt und anschließend mit einem Papierwisch Tuch vorsichtig trocken gewischt.

15 Nach Trocknen über 30 Minuten bei Raumtemperatur werden die Platten über 1 Stunde bei 80 °C im Labortrockenschrank thermisch nachbehandelt.

Die in Beispiel 1 angeführten Messungen von Kontaktwinkel sowie Abrieb werden wiederholt.

| | Statischer Kontaktwinkel | |
|--------------------------|--------------------------|----------|
| | H ₂ O | n-Heptan |
| Standard | 116° | 67° |
| Nach 5 h Kochwasser | 110° | 44° |
| Nach 200 Scheuerzyklen | 98° | 38° |
| Nach 1 000 Scheuerzyklen | 84° | 28° |

Beispiel 4

6 Polyacrylglasplatten werden jeweils wie in Beispiel 1 vorgereinigt, mit Lösung 1a durch 5-minütiges Tauchen behandelt und anschließend mit einem Papierwischtuch trocken gewischt. Die zuvor durchsichtig glänzende Substratoberfläche erscheint nach dem Tauchvorgang matt. Danach werden die Platten für 1 Stunde in einer geschlossenen Kammer einer UV-Bestrahlung (254 nm) unterzogen, wobei die ursprünglichen optischen Eigenschaften der Platten wieder hergestellt werden.

- 10 Im Gegensatz zu den unbehandelten Probekörpern, deren Oberfläche sich mit dest. Wasser nicht benetzen lässt, sind die behandelten Platten vollständig benetzbar. Diese Eigenschaft bleibt auch nach 2-stündigem Kochen in dest. Wasser erhalten. Dies weist auf das Vorhandensein eines hydrophilen, vernetzten Polysiloxanfilms hin. Die Methoxysilylfunktionen hydrolysieren unter Methanolabspaltung zu Hydroxysilylgruppen bzw. kondensieren weiter zu Polysiloxanen. Die reaktiven Methacrylatfunktionen orientieren sich unter chemischer Anbindung ("grafting") zur Polyacrylatoberfläche hin.

- 20 Anschließend werden die Platten für 5 Minuten in Lösung 2a getaucht und danach hochkant zum Abtropfen aufgestellt. Nach Trocknen über 30 Minuten bei Raumtemperatur werden die Platten über 1 Stunde bei 80 °C im Labortrockenschrank thermisch nachbehandelt.

- 25 Die in Beispiel 1 angeführten Messungen von Kontaktwinkel sowie Abrieb werden wiederholt.

| | Statischer Kontaktwinkel | |
|--------------------------|--------------------------|----------|
| | H ₂ O | n-Heptan |
| Standard | 110° | 69° |
| Nach 5 h Kochwasser | 112° | 59° |
| Nach 200 Scheuerzyklen | 105° | 62° |
| Nach 1 000 Scheuerzyklen | 103° | 53° |

Beispiel 5

6 Polyacrylglasplatten werden nach Beispiel 4 mit Lösung 1a und Lösung 2b behandelt.

5

Die in Beispiel 1 angeführten Messungen von Kontaktwinkel sowie Abrieb werden wiederholt.

| | Statischer Kontaktwinkel | |
|--------------------------|--------------------------|----------|
| | H ₂ O | n-Heptan |
| Standard | 115° | 63° |
| Nach 5 h Kochwasser | 110° | 56° |
| Nach 200 Scheuerzyklen | 108° | 58° |
| Nach 1 000 Scheuerzyklen | 100° | 49° |

10 Beispiel 6

6 Polyacrylglasplatten werden nach Beispiel 4 mit Lösung 1b und Lösung 2a behandelt.

15 Die in Beispiel 1 angeführten Messungen von Kontaktwinkel sowie Abrieb werden wiederholt.

| | Statischer Kontaktwinkel | |
|--------------------------|--------------------------|----------|
| | H ₂ O | n-Heptan |
| Standard | 106° | 66° |
| Nach 5 h Kochwasser | 102° | 58° |
| Nach 200 Scheuerzyklen | 104° | 60° |
| Nach 1 000 Scheuerzyklen | 98° | 52° |

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Modifizierung der Funktionalität von organofunktionellen Substratoberflächen,
dadurch gekennzeichnet,
dass man
- in einem ersten Schritt die organofunktionelle Gruppe einer Siliciumverbindung A mit der Oberfläche eines Substrats zur Reaktion bringt, wobei die Siliciumverbindung A mindestens eine organofunktionelle Gruppe und als weitere Gruppen mindestens eine Chlor-, Alkoxy-, Carboxy- oder Hydroxy-Gruppe trägt,
und
 - in einem zweiten Schritt eine organofunktionelle Siliciumverbindung B, wobei die Siliciumverbindungen A und B gleich oder verschieden sind und die Siliciumverbindung B mindestens eine Chlor-, Alkoxy-, Carboxy- oder Hydroxy-Gruppe trägt, auf das vorbehandelte Substrat aufbringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass man eine Siliciumverbindung A einsetzt, deren organofunktionelle Gruppe chemisch, photochemisch oder physikalisch vernetzbar ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass man eine Siliciumverbindung A einsetzt, welche als organofunktionelle Gruppe eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, die gegebenenfalls halogensubstituiert ist, oder eine Alkenyl-Gruppe mit 2 bis 16 C-Atomen trägt.

oder ein Organosiloxan, das auf mindestens einem Organosilan der allgemeinen Formel I basiert,
oder ein Gemisch besagter organofunktioneller Siliciumverbindungen einsetzt.

- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass man Siliciumverbindungen A und/oder B in monomerer, oligomerer,
cokondensierter, gelöster, emulgierter und/oder suspendierter Form einsetzt.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass man als organofunktionelles Substrat einen Kunststoff oder einen
Compound oder einen Naturstoff einsetzt.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass man als organofunktionelles Substrat Polyethylen, Polypropylen,
Polyamid, Polyester, Polyacrylat, Polyurethan, Polystrol, Polycarbonat,
Polyvinylchlorid, Polyethylenterephthalat, Silicone, Melaminharz, Carbonfasern,
20 Furanharze, Alkydharze, Bis-maleinid-triazinharze, Ethyl-Vinylacetat, Acrylnitril-
Butadien-Styrol-Copolymer, Holz oder Kautschuk einsetzt.
10. Oberflächenmodifiziertes Substrat, erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 9.
- 25 11. Artikel, die auf einem oberflächenmodifizierten Substrat nach einem der
Ansprüche 1 bis 10 basieren.
- 30 12. Verwendung oberflächenmodifizierter Substrate oder Artikel nach einem der
Ansprüche 1 bis 11 für Wasser, Öl, Schmutz, Staub oder Farbe abweisende
Anwendungen sowie für Kratzfestanwendungen.

Zusammenfassung:**Verfahren zur Modifizierung der Funktionalität von organofunktionellen Substratoberflächen**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung der Funktionalität von organofunktionellen Substratoberflächen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- in einem ersten Schritt die organofunktionelle Gruppe einer Siliciumverbindung A mit der Oberfläche eines Substrats zur Reaktion bringt, wobei die Siliciumverbindung A mindestens eine organofunktionelle Gruppe und als weitere Gruppe mindestens eine Chlor-, Alkoxy-, Carboxy- oder Hydroxy-Gruppe trägt, und
- in einem zweiten Schritt eine organofunktionelle Siliciumverbindung B, wobei die Siliciumverbindungen A und B gleich oder verschieden sind und die Siliciumverbindung B mindestens eine Chlor-, Alkoxy-, Carboxy- oder Hydroxy-Gruppe trägt, auf das vorbehandelte Substrat aufbringt.

15
20
Ferner betrifft die Erfindung oberflächenmodifizierte Substrate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind, Artikel, die auf einem solchen Substrat basieren, sowie deren Anwendung.

